

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009757877 **Image available**

WPI Acc No: 1994-037728/ 199405

XRAM Acc No: C94-017334

XRPX Acc No: N94-029369

Heat-fixing polymerisation toner, for high-speed copying and full colour image formation - has spherical particles, obtd by suspension polymerising and contg resins in two separate phases in specified area from surface, etc

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5341573	A	19931224	JP 92168246	A	19920604	199405 B
JP 2961465	B2	19991012	JP 92168246	A	19920604	199948

Priority Applications (No Type Date): JP 92168246 A 19920604

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5341573	A	12	G03G-009/087	
JP 2961465	B2	12	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 5341573

Abstract (Basic): JP 5341573 A

Toner consists of practically spherical particles directly obtd. by suspension polymerisation which contains resin ingredients (A) and (B) which have a structure in which there are separate phases based on A and phases based on B. There is no B-based phases in the vicinity of the surface e.g. from the surface to a the depth of 0.15 times the grain size of the toner.

Pref. the toner meets the relationship, $R/r = 1.0-1.20$ (exclusive) (where r is radius of an inscribing circle contacting the toner at at least three points and R is radius of a circumscribed circle contacting with the toner at least three points, defined in the projected view); and there are formed, on the surface of the toner, irregularities meeting the relationship $L/2 \text{ pair} = 1.01-2.00$ (exclusive), (where L is the length of the perimeter of the projected view). Pref. the ratio A:B is (50:50) to (95:5). Pref. B is a low-m.pt. wax(es), esp. having a m.pt. of 30-130 deg.C. Pref. the toner has a wt. average grain size of 3-8 microns and a variation coefft. of the grain distribution of up to 50%.

USE/ADVANTAGE - The toner exerts sufficiently characteristics of a polymerisation type toner in high-speed copying and full colour image formation.

Dwg.1/3

Title Terms: HEAT; FIX; POLYMERISE; TONER; HIGH; SPEED; COPY; FULL; COLOUR; IMAGE; FORMATION; SPHERE; PARTICLE; OBTAIN; SUSPENSION; POLYMERISE; CONTAIN; RESIN; TWO; SEPARATE; PHASE; SPECIFIED; AREA; SURFACE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-C04; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; S06-A11A

Plasdoc Codes (KS): 0008 0218 0219 0231 2541 2542 2649 2650 2651 2652 2661 2667 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 031 04- 040 393 479 480 531 575 592 593 594 597 602 604 608 658 659 725

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; L9999 L2675 L2506; S9999 S1456-R
002 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B5196 B5185 B4740; B9999
B5378 B5276; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B5210 B5185 B4740;
B9999 B5607 B5572; K9778 K9745; K9472

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-341573

(43) 公開日 平成5年(1993)12月24日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/087
9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 8 4

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平4-168246

(22) 出願日 平成4年(1992)6月4日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 永塚 貴幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

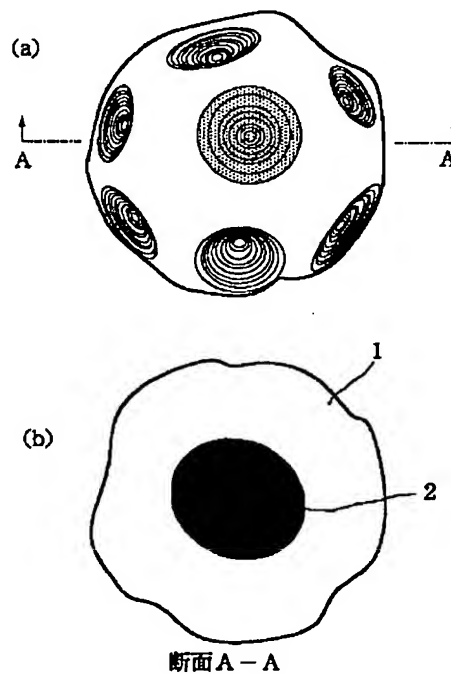
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱定着性重合合法トナー

(57) 【要約】

【目的】 高速複写化・フルカラー化時にも重合トナーの特徴が十分に引き出された定着特性を有し、品質の優れた画像を得ることができる熱定着性重合合法トナーを提供することにある。

【構成】 懸濁重合によって直接得られた実質的球形状のトナー粒子であって、少なくともA、B二種の樹脂成分を含有し、図1に示す、Aを主体とする相1とBを主体とする相2とに分離した構造を有し、且つ該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しないことを特徴とする熱定着性重合合法トナーにおいて、該トナーの重量平均径が3～8 μm であり、かつ該トナーの個数分布の変動係数が50%以下であることを特徴とする熱定着性重合合法トナーである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 懸濁重合によって直接得られた実質的球形のトナー粒子であって、少なくともA、B二種の樹脂成分を含有し、Aを主体とする相とBを主体とする相とに分離した構造を有し、且つ該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しないことを特徴とする熱定着性重合合法トナー。

【請求項2】 前記トナーが、投影面に対し、

①少なくとも3点で接する半径 r の内接円と半径 R の外接円との間に、

$$1.00 < R/r < 1.20$$

の関係を満足するトナーであり、且つ、

②投影面の周辺長 L と内接円の円周長 $2\pi r$ との間に、

$$1.01 < L/2\pi r < 2.00$$

の関係を満足する凹凸がトナー上に形成されていることを特徴とする請求項1に記載の熱定着性重合合法トナー。

【請求項3】 前記トナーのA、B二種の樹脂成分の比率が $A:B=50:50\sim95:5$ の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱定着性重合合法トナー。

【請求項4】 前記トナーの樹脂成分Bが、低融点ワックスであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の熱定着性重合合法トナー。

【請求項5】 前記トナーの樹脂成分Bの融点が、 $30\sim130^\circ\text{C}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の熱定着性重合合法トナー。

【請求項6】 前記トナーの重量平均径が $3\sim8\mu\text{m}$ であり、かつ該トナーの個数分布の変動係数が50%以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の熱定着性重合合法トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真のごとき画像形成方法において、静電荷潜像を現像し、熱定着を行うための熱定着性重合合法トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法とは米国特許第2,297,691号明細書等に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の記録材にトナー画像を転写した後、加熱・圧力或いは溶剤蒸気等により定着し複写物を得る方法である。又、トナーを用いて現像する方法或いはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0003】さらに近年、電子写真複写機等画像形成装置が広く普及するに従ってその用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。

【0004】たとえば一般の書類・書物の如き画像の複写では、微細な文字に至るまでつぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細かつ忠実に再現することが求められている。特にカラー画像の場合には、原稿となるものが一般に細かく、かつ中間の色調を多用するため、従来の現像剤ではハイライト部の再現性や画像忠実性が一般に悪い。また、最近、デジタルな画像信号を使用している電子写真プリンターの如き画像形成装置では、潜像は一定単位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度をかえることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさらに困難になり、解像度及び階調性の悪い、シャープネスさに欠けた画像となる傾向がある。

【0005】このため、高解像度かつハイライト階調性に優れた画像を得るためにはトナー粒径を小さくする必要が生じてきたのであるが、微粒子になるほど、それに適した製法が問題となってきた。

【0006】従来トナーの製法としては、一般的に粉砕法が用いられている。この方法は熱可塑性樹脂中に染・顔料等の着色剤や荷電制御剤等の添加剤を溶融混合して均一分散した後に微粉砕・分級操作を行って所望の粒径のトナーを得るものであるが、重量平均径 $6\mu\text{m}$ 以下のような粒径の小さいトナーを製造する場合には、その粉砕効率・分級効率が低下するためにコスト高となる。

【0007】また粉砕法では粉砕し易くするために脆性の材料を用いているが、トナー形状が不定形であるために、経時変化によってトナー先端部や表面に露出した着色剤や荷電制御剤などの部分が摩擦により欠け落ち易くなる。このため経時変化によってトナー流動性の悪化や画像カブリ・トナー飛散などが起き易くなる。

【0008】さらに、これら粉砕法によるトナーにおいては、ワックスなどの離型性物質を添加する場合にも制約がある。すなわち、離型性物質の分散性を十分なレベルとするためには、①樹脂との混練温度において、溶解して液状になっていないこと、②離型性物質の含有量を約5重量部以下にすることなどである。このような制約のため、粉砕法によるトナーの定着性にも限界がある。

【0009】これに対して、懸濁重合によるトナー（以後、重合トナー）は、上記の制約がないことに加えて、ワックスを内包化することができ、良好な定着性・耐オフセット性が得られる。

【0010】さらに、これら特性に加えて液体のモノマーを重合して製造するという特徴を持つ為に、せん断力や造粒温度などの制御によって容易に粒径をコントロー

ルすることも可能である。

【0011】しかしながら、従来までは、高速複写化・高画質化・フルカラーを意識した離型剤を内包した小粒径トナーの定着性・耐久性の検討は十分行われておらず、重合トナーの特性は十分引き出されているとは言えなかった。

【0012】特に、従来までの構成による重合トナーでは、ワックスを多量に含んだ場合に耐ブロッキング性が劣る場合があり、改善の余地があった。たとえば、特願平1-95155号公報では擬似カプセル性の促進を行っているが、小粒径であり且つワックスを多量に含有したトナーの場合には粒径の大きいものと比べて相対的にシェル部分の肉厚が薄くなることから、カプセル性の改善が必要なことがわかってきた。

【0013】また、トナー形状で言うと、従来の懸濁重合でトナーを得る場合、トナーは球状のものが得られ、高画質に適したものとなる。しかしながら、球状のトナーは各種外添剤を添加しても、その特性が劣化しやすく、耐久性が充分なトナーを得ることは困難であった。また、球状トナーは、感光体への付着力が強く、転写工程後のトナークリーニングが不十分となりやすかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題を解決した熱定着性重合合法トナーを得ることにある。

【0015】本発明の目的は、高速複写化・フルカラー化時にも重合トナーの特徴が十分引き出された定着特性を有し、且つ、小粒径での耐ブロッキング性の優れた熱定着性重合合法トナーを得ることにある。

【0016】本発明の目的は、画像濃度が高く、ドット忠実性、ハイライト階調性に優れた熱定着性重合合法トナーを得ることにある。

【0017】本発明の目的は、長期間の使用で性能の変化の無い熱定着性重合合法トナーを得ることにある。

【0018】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、懸濁重合によって直接得られた実質的球形状のトナー粒子であって、少なくともA、B二種の樹脂成分を含有し、Aを主体とする相とBを主体とする相とに分離した構造を有し、且つ該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しないことを特徴とする熱定着性重合合法トナーである。

【0019】また、本発明は、上記トナーにおいて、該トナーの重量平均径が3~8 μ mであり、かつ該トナーの個数分布の変動係数が50%以下であることを特徴とするものである。

【0020】さらに、トナーの形状として、投影面に対し、

①少なくとも3点で接する半径rの内接円と半径Rの外接円との間に、

1. $0.0 < R/r < 1.20$

の関係を満足するトナーであり、且つ、

②投影面の周辺長Lと内接円の円周長 $2\pi r$ との間に、

1. $0.1 < L/2\pi r < 2.00$

の関係を満足する凹凸がトナー上に形成されていることを特徴としている。

【0021】以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】本発明者らは鋭意検討の結果、図1のような内部構造を有するトナーを得ることができた。即ち、図1(a)は本発明トナーの外観を模式的に示し、図1(b)はその断面を示したものであるが、本発明のトナーは表層部1と中心部2があり、明確な界面によって2相に分かれている。このようなカプセル的な構造を取り、表層部1と中心部2で機能分離させることによって、従来のトナーではできなかったトナー設計が可能となる。具体的には、表層部1には高軟化点物質を用いて、ブロッキングや現像器の攪拌に対して強いトナーとし、中心部2には低軟化点物質を用いて、定着性も同時に優れたトナーとすることができる。また、中心部2には、低融点の離型性物質を含有させておいて、定着時の加圧によってそれをしみ出させることにより、オフセットが著しく改良できる。また、帯電制御性は、表層部1のみに付与すればよい。

【0023】従来、特公平1-53786号公報などで提案されているいわゆる擬似カプセルに対して、本発明では、しっかりとした表層部が形成されているので、熱や圧力を加えない限り、内部の物質が表層へしみ出して来ることがない。よって、内部の低軟化点物質がキャリアや現像スリーブを汚染する現象も著しく改善される。特に、内部に含有させる物質を多く含ませた場合においては擬似カプセルよりも優れている。

【0024】また本発明のトナーは、図1(a)に示すように、その表面に凹凸を有するが、このような凹凸によりトナー粒子同士の接触点が小さくなり、耐ブロッキング性が向上する。また、耐ブロッキング性の長期安定性も向上することが、明らかとなった。一般に、トナーに流動性付与剤を添加することによって、それがスパーサーとなり、耐ブロッキング性が向上する。しかし、流動性付与剤のような各種添加剤は、通常の懸濁重合による球形トナーに用いた場合、攪拌などの応力によって、添加剤がトナー表面に固着してしまい、添加剤の機能が阻害される現象が起こる。これに対して本発明では、トナー表面の凹凸が添加剤の劣化を防止するので、良好な耐ブロッキング性が長期的に維持されるものと思われる。さらに、トナー表面に凹凸があることによって、クリーニング性も向上する。

【0025】また、トナーが実質的に球形であるので、高画質な画像が得られる。また、現像器の攪拌による微粉砕も生じにくいので、微粉によるカブリや飛散も生じ

【0026】本発明の球形トナーの重量平均粒径は、3～12 μ mが好ましいが、既に上述したように、しっかりとした表層部が形成されているので、小粒径トナーにおいても自由なトナー設計を行うことが可能となる。

【0027】そして本発明のトナーにさらに検討を重ねた結果、トナーの粒度分布が以下に示す範囲の時に、内部の低軟化点物質が表層へしみ出さず、且つドット忠実*

$$\text{変動係数 [Y] (\%)} = \frac{\text{個数分布の標準偏差 [X] (\mu m)}}{\text{個数平均径 [Z] (\mu m)}} \times 100 \leq 50$$

であり、望ましくはY \leq 40(%)を満足するトナーの時に、特に優れた結果となることが分った。重量平均径が3 μ m未満になると、キャリアにトナーが保持され難くなってしまうためトナー飛散が生じ、画像カブリが起きてしまう。また逆にトナー粒子平均径が8 μ mを超えるとトナー粒子が粗くなるため、ドット部への忠実性が落ち、特に5.04 μ m以下の個数分布が20%を切るようになると、ハイライト階調性などに悪影響が出る。さらに個数分布の変動係数が50%を超えると、その粒度分布の広がりのためにトリボ分布も広がり、トナー同士の帯電などで安定した画像を得ることが困難になる。

【0030】また、粒度分布が上記の範囲であるトナーにおいて、5.04 μ m以下の個数分布が20%以上であり且つ12.04 μ m以上の個数分布が10.0%以下のものが好ましく、より好ましくは5.04 μ m以下の個数分布が30%以上であり且つ12.04 μ m以上の個数分布が3.0%以下のものが好ましい。5.04 μ m以下の個数分布が30%以上になると、微細なドットのひとつひとつにより忠実にトナーがのりやすくなるため、ドット再現性やハイライト階調性などに特に優れたものとなる。また12.04 μ m以上の成分が3.0%以下になると、粗粉部分の影響が特に小さくなり、画像上の斑点ムラなどが生じにくくなる。

【0031】上記粒度分布を持つトナーを得るためには、特開平1-53786号公報に示される従来処方より①懸濁安定剤の量を増やす、②造粒時回転数を上げる、③造粒温度を高くする、ことによって達成される。なお上記3条件によって粒度を小さくする方向へ導けるが、攪拌形態の差によってトナー粒度分布が大きく異なるために、その度適切な条件を選択することが必要である。

【0032】本発明では、少なくともA、B2種の樹脂成分をA:B=50:50～95:5の範囲で含有し、Aを主体とする相とBを主体とする相とに分離した構造を有する。Aを主体とする相が表層部となり、Bを主体とする相が中心部に存在する。前記のとおり、Aを主体とする相が高軟化点で、Bを主体とする相が低軟化点である場合に好ましい組み合わせとなるが、トナーとなった時にAを主体とする相とBを主体とする相に相分離する組み合わせであれば、何ら限定するものではない。

*性・ハイライト階調性に優れた画像が安定して得られることが分った。

【0028】すなわち、トナー重量平均径が3～8 μ m、望ましくは5～7 μ mであり、個数分布において、その変動係数を[Y]とすると、

【0029】

【数1】

【0033】樹脂Aの好ましい範囲としては、GPCによるMwで5,000～200,000であり、フローテスターによる流出開始点で65～100℃が好ましい。樹脂Aは、懸濁重合で得られる樹脂であれば、いずれの樹脂も用いることができるが、帯電サイトとなりうる官能基や紙との接着性を高める官能基を有していてもよい。

【0034】上記懸濁重合に使用できる重合性単量体としては、スチレン・o-メチルスチレン・m-メチルスチレン・p-メチルスチレン・p-メトキシスチレン・p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸n-ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸n-プロピル・アクリル酸n-オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアシル・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸n-プロピル・メタクリル酸n-ブチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸n-オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアシル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0035】これらの単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、又はほかの単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0036】本発明に用いる樹脂Bの好ましい範囲としては、GPCによるMwで300～10,000が好ましく、融点は30～130℃が好ましく、60～100℃がより好ましい。融点が30℃よりも低いと、定着する時に低温オフセットなどを助長して悪影響を与えてしまう。また、130℃よりも高いと、トナー製造時に樹脂Bが固化し、造粒性が悪化する。

【0037】樹脂Bとしてワックスを用いると本発明の効果がより一層発揮される。本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン・ポリオレフィン系ワックス及び、これらの変性物、例えば、酸化物やグラフト処理

物の他、高級脂肪酸、およびその金属塩、アミドワックスなどがあげられる。

【0038】樹脂Aと樹脂Bの成分比としては、A:B=50:50~95:5である必要があり、好ましくはA:B=70:30~90:10である。50:50よりも樹脂Bが多いと、カプセル構造が保てなくなり、95:5よりも樹脂Bが少ないと樹脂Bの作用効果が発揮されなくなる。

【0039】本発明では、トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない。すなわち、概念的には表面層がトナー粒径の0.15倍の厚みがあるということであるが、例えばクラック等があり、0.15倍の厚さがない部分があっても、その部分にBを主体とする相が存在しなければ、本発明の範囲に含まれる。トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍にBを主体とする相が存在すると、カプセル構造が不安定となり、たとえばブロッキングが悪化してしまう。

【0040】本発明におけるトナー粒子は先に述べたように実質的に球形であることが好ましく、トナー粒子の投影面に対し、少なくとも3点で接する半径rの内接円と半径Rの外接円との間に、

$$1.00 < R/r \leq 1.20$$

の関係があることが好ましい。R/rが大きくなるとその形状は球形から離れる方向であり、1.20を超えると、球形トナーの特徴が現れなくなる。

【0041】更に、本発明においては、投影面の周辺長Lと内接円の円周長 $2\pi r$ との間に、

$$1.01 < L/2\pi r < 2.00$$

の関係を満たすことが好ましい。周辺長Lが $1.01 \times 2\pi r$ より小さいと凹凸が殆どないことになり、又、 $2.00 \times 2\pi r$ より大きいと、細かい微小凹凸が数多く存在するか、または落差の大きい凹凸が存在することになる。このうち前者は凹凸が微小すぎて、作用効果が発揮されなくなる。また、後者は、実質的な形状が不定形に近づき、高画質が得にくく、また、現像器中の微粉化も起こりやすくなる。

【0042】本発明におけるトナー粒子の投影面とは、電子顕微鏡を用い、少なくとも2,000倍以上、好ましくは5,000倍で粒子の輪郭に焦点を合わせて得た画像を意味し、さらにルーゼックス5000を用いて、図2(a)に示すように内接円、外接円の半径r、Rを求め、また図2(b)に示すように周辺長Lを求めた。

【0043】このようなトナー画像、少なくとも50個、好ましくは100個以上について、R、r、Lを測定し、その平均値が請求範囲に含まれていることが好ましい。

【0044】本発明では、単量体系に、極性基を有する樹脂を添加して重合する。本発明に使用できる極性樹脂を以下に例示する。

【0045】(1)カチオン性重合体としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの含窒素単量体の重合体もしくはスチレン・不飽和カルボン酸エステル等との共重合体が挙げられる。

(2)アニオン性重合体としては、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸・不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体もしくはスチレン系単量体等との共重合体が挙げられる。

【0046】これらの極性樹脂の中で、GPCによるMw/Mnが1.2~1.0のものが好ましい。より好ましくは、1.5~5.0のものがよい。Mw/Mnが1.2~1.0である樹脂を添加すると、樹脂Aを主体とする相(A相)と樹脂Bを主体とする相(B相)との相分離を促進する働きをする。すなわち、A相とB相の界面の形成がよりはっきりしたものとなり、また、A相に含まれる樹脂Bの濃度が低下する。これにより、耐ブロッキング性などの作用効果がよりいっそう発揮される。

【0047】また、上記の極性樹脂の中で、酸価が5~100のものが好ましい。より好ましくは20~80がよい。本発明者らは、必要な条件を整えた場合に、樹脂の酸価がトナーの表面形状に影響を与えることを見出した。このとき、酸価が5~100であると、トナーの形状として好ましいものが得られ、また、帯電量も好適なものとなる。酸価が5よりも低いと、造粒性・帯電性・トナー形状が好ましい範囲からはずれてしまう。また、酸価が100よりも大きいと、特に造粒性が悪化する。

【0048】本発明において用いられる分散媒は、いずれか適当な安定化剤を用いることができる。例えば、無機化合物として、リン酸カルシウム・リン酸マグネシウム・リン酸アルミニウム・リン酸亜鉛・炭酸カルシウム・炭酸マグネシウム・水酸化カルシウム・水酸化マグネシウム・水酸化アルミニウム・メタケイ酸カルシウム・硫酸カルシウム・硫酸バリウム・ベントナイト・シリカ・アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール・ゼラチン・メチルセルロース・メチルヒドロキシプロピルセルロース・エチルセルロース・カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩・ポリアクリル酸及びその塩・デンプン等を水相に分散させて使用できる。

【0049】また、これら安定化剤の微細な分散の為に、0.001~0.1重量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進する為のものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム・テトラデシル硫酸ナトリウム・ペンタデシル硫酸ナトリウム・オクチル硫酸ナトリウム・オレイン酸ナトリウム・ラウリル酸ナトリウム・ステアリン酸ナトリウム・オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0050】これらの分散安定剤の中で、リン酸カルシウムを用いた場合、粒度分布、トナー形状、トナー内部構造が好ましいものが得られ、本発明の効果がより一層発揮される。

【0051】リン酸カルシウムは、粉末状のものをそのまま用いてもよいが、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムの如き物質を用いて水中にてリン酸カルシウムを生成させ、それを用いる方法が好ましい。この方法を用いると、非常に細かい塩が得られ、安定した懸濁状態となるので造粒性がよい。また、トナー形状としても表面の凹凸の大きさ・数が好ましいものとなる。さらに、油滴が安定しているので、AとBの相分離が促進され、トナーの内部構造も好ましいものとなる。

【0052】本発明で用いられる重合トナーは、以下の如き方法にて得られる。

【0053】即ち、重合性単量体中に離型剤・着色剤・荷電制御剤・重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー・ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは、単量体液滴が先のトナー粒子のサイズを満たすように攪拌速度・時間を調整し造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降・浮遊が防止される程度の攪拌を行えば良い。反応終了後、分散安定剤を除去し、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0054】上記工程において、重合温度は40℃以上、一般的には50～100℃の温度に設定して重合を行う。

【0055】この時、重合温度のコントロールの方法として、重合が進行している途中で温度を5～30℃上昇させる方法が好ましい。本発明者らは、必要な条件を整えた場合において、重合途中で温度を上げることにより、トナー表面の凹凸の度合いが大きくなることを見出した。また、温度を上げるとは、A相とB相の相分離も促進させると考えられる。

【0056】重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤

が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性単量体の0.5～20重量%の添加量が好ましい。

【0057】本発明では、架橋剤を添加してもよく、好ましい添加量としては、0.001～15重量%である。

【0058】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻害性、水相移行性の殆ど無いものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料・トリフェニルメタン系染料・四級アンモニウム塩・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物・含金属モノアゾ系染料化合物・スチレン-アクリル酸共重合体・スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0059】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒の他、C. I. ダイレクトレッド1, C. I. ダイレクトレッド4, C. I. アシッドレッド1, C. I. ベーシックレッド1, C. I. モーダントレッド30, C. I. ダイレクトブルー1, C. I. ダイレクトブルー2, C. I. アシッドブルー9, C. I. アシッドブルー15, C. I. ベーシックブルー3, C. I. ベーシックブルー5, C. I. モーダントブルー7, C. I. ダイレクトグリーン6, C. I. ベーシックグリーン4, C. I. ベーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネプルーイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGT R、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。本発明においては重合法を用いてトナーを得る為、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等でグラ

フト処理を行っても良い。

【0060】本発明では、磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行って用いるのが好ましい。

【0061】本発明で用いられる各種特性付与を目的とした添加剤は、トナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0062】1) 流動性付与剤：金属酸化物（酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど）、カーボンブラック、フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0063】2) 研磨剤：金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）、窒化物（窒化ケイ素など）、炭化物（炭化ケイ素など）、金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）など。

【0064】3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末（フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）など。

【0065】4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）、カーボンブラックなど。

【0066】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1~10重量部が用いられ、好ましくは、0.1~5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。

【0067】本発明のトナーは、キャリアと組み合わせ用いることができるが、この場合、キャリアの比抵抗は $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ が適当である。 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、バイアス電圧を印加する現象方法では現象領域においてスリープから感光体表面へと電流がリークし、その結果、良好な画像が得られない。また $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、低温のごとき条件下でチャージアップ現象を引き起こし濃度ウス、転写不良、カブリなどの画像劣化の原因となる。

【0068】なお、比抵抗の測定には、図3の如き測定方法を用いた。すなわち、セルAに、キャリアを充填し、該充填キャリアに接するように電極11、及び12を配し、該電極間に電圧を印加し、そのとき流れる電流を測定することにより比抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)を求める方法を用いた。上記測定方法においては、キャリアが粉体である為に充填率に変化が生じ、それに伴い比抵抗が変化する場合があり、注意を要する。本発明における比抵抗の測定条件は、充填キャリアと電極との接触面積 $S = \text{約} 2.3 \text{ cm}^2$ 、厚み=約1mm、上部電極12の荷重275g、印加電圧100Vとした。

【0069】キャリアの比抵抗を上記の範囲内に収めるという点で、磁性体微粒子を含有する低抵抗のコア材を絶縁性の樹脂にて被覆したキャリアを使用することがより好ましい。すなわち、特開昭58-21750号公報等において開示されたように上記被覆キャリアによれば、耐スベント性・耐衝撃性・印加電圧に対する耐圧性を改良することができる。また、被覆する樹脂を選択することにより本発明のトナーに所望の帯電電荷を付与することができる。コア材表面への被覆物質としては、例えばアミノアクリレート樹脂、アクリル樹脂、あるいはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデンなどが好適であるが、必ずしもこれに制約されない。

【0070】本発明における粒度分布測定について述べる。

【0071】測定装置としてはコールターカウンターT A-11型（コールター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピューター（キヤノン製）を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

【0072】測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg加える。

【0073】試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターT A-11型により、アバチャーとして100 μm アバチャーを用いて2~40 μm の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

【0074】これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、重量平均粒径を得る。

【0075】本発明におけるワックスの融点の測定は、DSC-7（パーキンエルマー製）を用いて昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行い、1回目の昇温時のDSCカーブにおいて、最大の吸熱を示すピークの頂点の温度を、ワックスの融点とする。

【0076】次に、本発明の分子量測定方法を以下に示す。

【0077】1) サンプル調製

<標準試料>標準試料として、次に示した市販の標準ポリスチレン（東ソー製）を用いる。次のように15個の標準ポリスチレンを4グループに分ける。

- ① 8.42×10^6 7.06×10^5 3.79×10^4 2.98×10^3
 ② 4.48×10^6 3.35×10^5 1.96×10^4 8.7×10^3
 ③ 2.89×10^6 1.9×10^5 9.1×10^3

5. 0×10^2

④ 1.09×10^5 9.64×10^4 5.57×10^3

30ml サンプルビンにグループ内の試料を約3mg (ミクロスパーテルに1杯) ずつ取り、15mlのTHFを加え、室温に4時間放置する。次いで、メンブランフィルター ($0.50 \mu\text{m}$: 東ソー製) を用いて濾過し、標準試料とする。

<未知試料> 試料60mgをサンプルビンに秤量し、さらにTHF 15mlを加える。抽出条件は初期3時間は30分毎に振とうしながら、室温に24時間放置する。不溶分を遠心分離 ($5000 \text{rpm}/20 \text{min}$) により沈降させた後、その上澄液について、メンブランフィルター ($0.50 \mu\text{m}$: 東ソー製) を用いて濾過し、サンプルとする。

【0078】 2) GPC

装置としてウォーターズ社、150C ALC/GPCを用い、以下の条件下で測定した。

【0079】

1. 溶媒 THF (キシダ化学製 特級)
2. カラム: ショーテックスA-801, A-802, A-803, A-804, A-805, A-806, A-807の7連結 (昭和電工製)
3. 温度 40°C
4. 流速 $1.0 \text{ml}/\text{min}$

スチレン	170g
2-エチルヘキシルアクリレート	30g
パラフィンワックス (m. p. 75°C)	60g
C. I. ピグメントブルー15:3	10g
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体	5g
重量平均分子量=5.8万	
重量平均分子量/数平均分子量=3.1	
酸価	70

ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g

上記処方のうち、C. I. ピグメントブルー15:3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物とスチレンだけをエバマイルダ (荏原製作所製) を用いて予備混合を行った。次に上記処方のすべてを 60°C に加温し、溶解・分散して単量体混合物とした。さらに 60°C に保持しながら、開始剤2, 2'-アゾビス (2', 4'-ジメチルバレロニトリル) 10g及びジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート1gを加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0084】 前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した分散媒に、上記単量体組成物を投入した。 60°C で、窒素雰囲気としたTK式ホモミキサーを用いて $10,000 \text{rpm}$ で20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ 60°C で3時間反応させた後、 80°C で10時間重合させた。

【0085】 重合反応終了後、反応組成物を冷却し、塩

* 5. 注入量 1.0ml

6. 検出器 RI

3) GPCデータ処理法

<検量線>

1. 標準試料のクロマトグラムをとりピーク時の保持時間を読む。ピークが分かれている時はメインピークの時間とする。

【0080】 2. 標準試料の分子量とピークの保持時間より検量線を引く。

10 <未知試料> 未知試料のクロマトグラムをとりその保持時間から検量線を用いて分子量を算出する。

【0081】

【実施例】 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、実施例5~8は小粒径トナーの場合の例である。

【0082】 実施例1

0.1M の Na_3PO_4 水溶液と 1M の CaCl_2 水溶液を用意した。TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) の2リットルフラスコ中に 0.1M の Na_3PO_4 を 451g とイオン交換水 709g を投入し、 12000rpm で攪拌した。 1M の CaCl_2 水溶液 67.7g を、 60°C に加温した上記ホモミキサー攪拌下に徐々に加え、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒を得た。

【0083】

酸を加えて、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過・水洗乾燥することにより、重合トナーを得た。

【0086】 得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径 $7.4 \mu\text{m}$ でシャープな粒度分布を有していた (個数分布の変動係数 33%、 $5.04 \mu\text{m}$ 以下の個数分布 63%、 $12.07 \mu\text{m}$ 以上の個数分布 0.0%)。また、粒子の表面は、陥没したような起伏を持つ不定形化していることが電子顕微鏡による観察で確認された ($R/r=1.07$, $L/2\pi r=1.06$)。さらに、粒子の断面を染色超薄切片法により濾過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0087】 得られたトナー100重量部に対して、B

ET法による比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7重量部を外添した。このトナー7重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とした。

【0088】この現像剤及び外添トナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500で、未定着画像を得た。紙上のトナー量は、 $0.75 \pm 0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ とした。

【0089】この画像で外部定着試験機を用いて定着試験を行った。このとき、定着ローラーとしては、シリコンゴム(HTV)にPFA樹脂を $30\mu\text{m}$ コートした材質で硬度55度のものを用いた。定着のプロセススピードは $90\text{mm}/\text{sec}$ として、 $100 \sim 220^\circ\text{C}$ の温度範囲で 5°C おきに温調し定着試験を行った。

【0090】その結果、混色温度域は、 $155^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ となり、ワックスの効果が発揮された。

【0091】 50°C 乾燥器中に10日間放置してブロッ*

スチレン	170g
2-エチルヘキシルアクリレート	30g
パラフィンワックス (m. p. 75°C)	80g
C. I. ピグメントブルー15:3	10g
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体	2g
重量平均分子量=5.5万	
重量平均分子量/数平均分子量=10.2	
酸価 70	
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	3g

上記処方容器中で 60°C に加温し、TK式ホモミキサーを用いて溶解・分散して単量体混合物とした。さらに 60°C に保持しながら、開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート1g及び2,2'-アゾビス(2'-4-ジメチルパレロニトリル)10gを加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0094】前記で得た分散媒を入れた2リットルフラスコ中に上記単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下で、 60°C でTK式ホモミキサーを用いて 9000rpm で60分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後バドル攪拌翼で攪拌しつつ 60°C で20時間重合した。

【0095】重合反応終了後、反応組成物を冷却し、NaOHを加え、コロイダルシリカを溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、重合トナーを得た。

【0096】得られたトナー重量平均径は $9.0\mu\text{m}$ でシャープな粒度分布を有していた(個数分布の変動係数 38%、 $5.04\mu\text{m}$ 以下の個数分布 28%、 $12.07\mu\text{m}$ 以上の個数分布 0.9%)。また、粒子

スチレン	170g
2-エチルヘキシルアクリレート	30g
パラフィンワックス (m. p. 75°C)	9g
C. I. ピグメントブルー15:3	10g
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体	5g
重量平均分子量=2.8万	

*キング試験を行ったところ、5段階評価で○であった。

(評価は、○, ○△, △, △×, ×の5段階評価、実用レベルは、○△以上)

次に、CLC-500改造機にて20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上で、かぶりもなく、ハイライト階調性・ドット忠実性等に非常に優れた画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生せず、複写機内のトナー飛散も目立たなかった。

【0092】比較例1

イオン交換水 1200ml にγ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.25gを加え親水性コロイダルシリカ5gを加え、 60°C に加温しTK式ホモミキサーを用いて $10,000\text{rpm}$ で15分間分散させた。さらに $1/10\text{N}$ のHCl水溶液を加え系内pHを6とした。

【0093】

は若干不定形化していることが確認された($R/r=1.02$, $L/2\pi r=1.02$)。しかし、粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とした相が、表層近くにも存在し、その部分の表面までの厚さが粒径の0.15倍よりも薄い粒子が20個中3個あり、界面も実施例1に比べて明確ではなかった。

【0097】このトナーを実施例1と同様にして定着試験を行ったところ、混色温度域は、 $150^\circ\text{C} \sim 185^\circ\text{C}$ となり、ワックスの効果が発揮された。しかしながら、実施例1と同条件でブロッキング試験を行ったところ、△×となり満足のいくものではなかった。

【0098】実施例2

単量体混合物の処方を以下のようにした以外は、実施例1と同様にして重量平均径 $7.8\mu\text{m}$ のトナーを得た(個数分布の変動係数 46%、 $5.04\mu\text{m}$ 以下の個数分布 37%、 $12.07\mu\text{m}$ 以上の個数分布 0.6%)。

【0099】

重量平均分子量/数平均分子量=3.0

酸価 50

ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物

3g

粒子は不定形化していることが確認された ($R/r=1.03$, $L/2\pi r=1.02$)。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0100】このトナーで実施例1と同様にして、定着試験を行ったところ、混色温度域は、150℃~170℃となった。また、50℃乾燥器中に放置してブロッキング試験を行ったところ、○であった。

【0101】次に、CLC-500改造機にて、20,000枚のランニングテストを行った結果、実施例1と同様に良好な結果が得られたが、特に低温低湿環境で連続複写を行った時に、若干の画像濃度低下が生じた。しかし、実質上問題ないレベルのものであった。

【0102】比較例2

単量体混合物の処方のうち、共重合体を以下のようにした以外は実施例1と同様にして、重量平均径7.7μmのトナーを得た(個数分布の変動係数48%、5.04μm以下の個数分布51%、12.07μm以上の個数分布0.1%)。

【0103】スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 10g

重量平均分子量=5.6万

重量平均分子量/数平均分子量=3.3

酸価 3.0

粒子の形状は、ほぼ球形をしており、陥没したような起伏はないことが確認された ($R/r=1.01$, $L/2\pi r=1.005$)。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0104】このトナーで実施例1と同様にして、ブロッキング試験を行ったところ、○△であった。次に、CLC-500改造機にて、20,000枚のランニングテストを行った結果、特に低温低湿環境で連続複写を行った時に画像濃度が低下し、さらに500枚の時点でクリーニング不良が発生した。

【0105】実施例3

実施例1と同様にして、イエロートナーとマゼンタトナーとブラックトナーを得た。

【0106】・イエロートナー

着色剤をC. I. ピグメントイエロー17 (7g) に変

・実施例1との変更点

単量体処方

スチレン

170 g

2-エチルヘキシルアクリレート

30 g

パラフィンワックス

10 g

えた以外は同様。

【0107】重量平均粒径 8.7μm (個数分布の変動係数 32%、5.04μm以下の個数分布 36%、12.07μm以上の個数分布 0.2%)

 $R/r=1.07$, $L/2\pi r=1.06$

・マゼンタトナー

10 着色剤をC. I. ピグメントレッド122 (10g) に変えた以外は同様。

【0108】重量平均粒径 8.9μm (個数分布の変動係数 34%、5.04μm以下の個数分布 30%、12.07μm以上の個数分布 1.0%)

 $R/r=1.06$, $L/2\pi r=1.04$

・ブラックトナー

着色剤をカーボンブラック (粒径36μm, 揮発分1.0%) 20gに変え、アルミニウムカップリング剤0.2gを加えた以外は同様。

40 【0109】重量平均粒径 8.9μm (個数分布の変動係数 37%、5.04μm以下の個数分布 31%、12.07μm以上の個数分布 0.5%)

 $R/r=1.07$, $L/2\pi r=1.05$

これらのトナーの断面を観察したところ、いずれのトナーも表面から粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0110】これらのトナーで実施例1と同様のブロッキング試験を行ったところ、いずれのトナーも○レベルであった。

【0111】これら、イエロートナー、マゼンタトナー、ブラックトナーと実施例1のシアントナーを重ねて現像し、ブラックの現像の定着試験を行った。未定着画像上のトナー量は、 $1.40 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ とした。その結果、混色温度域は、160℃~195℃となった。次に、この4色のトナーを用いてCLC-500改造機にて20,000枚のランニングテストを行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

【0112】実施例5

40 単量体混合物の処方及び分散媒体の処方を以下のようにした以外は実施例1と同様にして重量平均径5.2μm、個数分布の変動係数57%のトナーを得た。(個数分布は5.04μm以下が75%、12.07μm以上の分布が0.0%)

19

C. 1. ピグメントブルー15:3

8 g

分散媒処方(実施例6との変更点)

0. 1M-Na₂PO₄ 水溶液

645 g

イオン交換水

498 g

1M-CaCl₂ 水溶液

96.7 g

粒子は不定形化していることが確認された。(R/r=1.09, L/2πr=1.04)

また実施例1と同様に表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでのトナー粒子表面近傍にはワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0113】このトナーで実施例1と同様にして、定着試験を行ったところ、混色温度域は140℃~175℃となり、ワックスの効果が発揮された。また実施例5と同条件でブロッキング試験を行ったところ、5段階評価で○△であった。

【0114】次にCLC-500改造機にて20,00*

・単量体処方(実施例1との変更点)

スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 5 g

重量平均分子量=10万

重量平均分子量/数平均分子量=2.0

酸価 7.0

パラフィンワックス (m. p 65℃) 30 g

・分散媒処方(実施例5との変更点)

0. 1M-Na₂PO₄ 水溶液

258 g

イオン交換水

919 g

1M-CaCl₂ 水溶液

38.7 g

粒子は不定形化していることが確認された。(R/r=1.31, L/2πr=1.26)

また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0116】このトナーで実施例5と同様にして定着試験を行ったところ、混色温度域は160℃~200℃となり、ワックスの効果が発揮された。また、実施例1と同条件でブロッキング試験を行ったところ、5段階評価で○であった。

【0117】次にCLC-500改造機にて20,000枚のランニングテストを行った結果、実施例5と比べやや粗粉が原因とみられるムラが観測されるものの良好な画像が得られた。

【0118】

【発明の効果】本発明は、トナー内部の低軟化点物質が表層へしみ出さず、且つドット忠実性やハイライト階調性に優れた画像を得ることができ、高速複写化・フルカラー化時にも重合トナーの特徴を十分に引き出すことができる。

【0119】また、粒度分布の規制された小粒径トナー

20

* 0枚のランニングテストを行った結果、実施例5と同様に良好な結果が得られたが、実施例1と比べるとやや紙上にトナーの飛散がみられた。また、特に低温低温下において、耐久につれ画像濃度が低下する傾向となったが、実用上問題ないレベルであった。

10

【0115】実施例6

単量体混合物の処方及び造粒時の分散媒の処方を以下のようにした以外は実施例5と同様の操作を行い、重量平均径9.6μm、個数分布の変動係数42%のトナーを得た。(個数分布は5.04μm以下が28%, 12.07μm以上の分布が4.2%)

とすることによって、よりドット忠実性やハイライト階調性に優れた画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーの外観及び断面を模式的に示したものである。

【図2】本発明のトナー形状を断面図で模式的に示したものである。

【図3】キャリアの比抵抗を測定するための装置を模式的に示した概略図である。

【符号の説明】

1 表層部(A相)

2 中心部(B相)

11 下部電極

12 上部電極

13 絶縁物

14 電流計

15 電圧計

16 定電圧装置

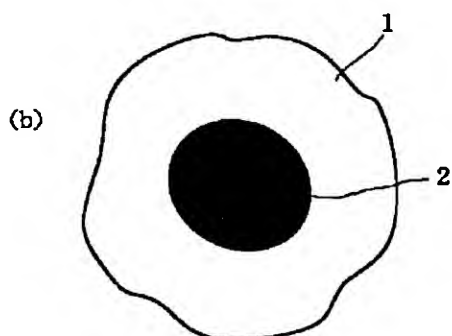
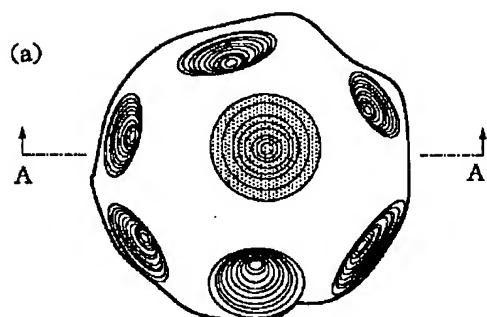
17 試料(キャリア)

18 ガイドリング

A 測定セル

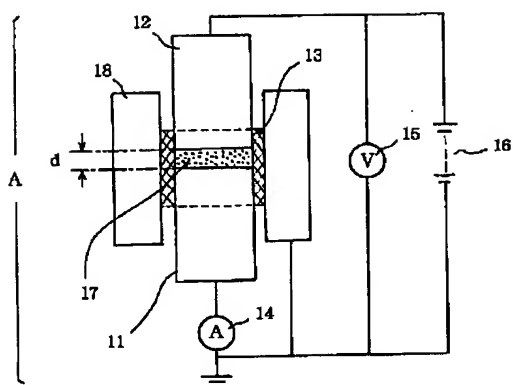
40

【図1】

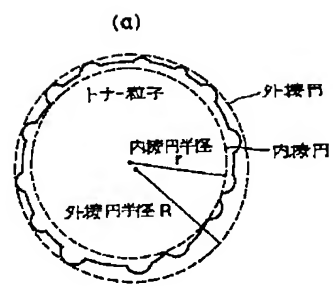


断面 A-A

【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 神林 誠
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 粕谷 貴重
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内